

DERWENT-ACC-NO: 2000-427417

DERWENT-WEEK: 200055

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Organic electroluminescent device for flat  
panel  
displays, light sources, display board -  
contains  
arylamine polymer and electron acceptor in hole  
injecting  
layer, positioned between anode and luminous  
layer

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI CHEM CORP [MITU]

PRIORITY-DATA: 1998JP-0256844 (September 10, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP <u>2000150169</u> A	May 30, 2000	N/A
014 H05B 033/22		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP2000150169A	N/A	1998JP-0344303
December 3, 1998		

INT-CL (IPC): C09K011/06, H05B033/14 , H05B033/22

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000150169A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A luminous layer positioned between an anode and a cathode,  
is formed  
on a substrate. A hole injecting layer is formed between the  
luminous layer  
and the anode.

DETAILED DESCRIPTION - The hole injecting layer formed between  
luminous layer  
and anode, contains an aromatic amine-containing macromolecule having  
repeating  
unit(s) of formula (I), and an electron accepting compound.

-[C(R1) (R2) -C(R3) (Ar1-N(Ar2) (aR3))] - (I)

(Ar1 = divalent (un)substituted aromatic residue; Ar2, Ar3 =  
(un)substituted  
aromatic ring; R1, R2, R3 = H, halo, (un)substituted alkyl  
(un)substituted  
alkoxy, or (un)substituted aryl).

USE - In flat panel displays for an office computer, wall-mounted  
television  
set, light sources for copying machine, liquid crystal display,  
measuring  
instruments, display board, marker lamp.

ADVANTAGE - Device allows high luminous efficiency driving at low  
voltage, and  
good heat resistance. Hole injecting layer has no absorption at  
visible light  
region, allowing use for full color display.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/1

TITLE-TERMS: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE FLAT PANEL DISPLAY  
LIGHT SOURCE

DISPLAY BOARD CONTAIN ARYLAMINE POLYMER ELECTRON ACCEPT  
HOLE  
INJECTION LAYER POSITION ANODE LUMINOUS LAYER

DERWENT-CLASS: A13 A85 E14 L03 X26

CPI-CODES: A04-C01; A12-E11A; A12-L03B; E10-B04A2; L03-C02; L03-G05;  
L03-H04A;

EPI-CODES: X26-J;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

G010 G011 G012 G013 G019 G100 H341 H342 H343 H600  
H602 H603 H608 H609 H641 H642 H643 L143 L199 M1  
M121 M129 M143 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216  
M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233  
M240 M280 M281 M282 M283 M320 M414 M510 M520 M533  
M540 M640 M781 M903 M904 Q454 R043

Markush Compounds

200037-OQR01-K 200037-OQR01-U

Chemical Indexing M3 \*02\*

Fragmentation Code

A351 A940 A980 C000 C009 C017 C100 C720 C801 C803  
C804 C805 C806 C807 M411 M640 M781 M903 M904 Q454  
R043  
Markush Compounds  
200037-OQR01-K 200037-OQR01-U

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; G0102\*R G0022 D01 D12 D10 D18 D51 D53 D69 7A\*R F34 F08 F07  
F07\*R D35 D18\*R ; H0000 ; P1741

Polymer Index [1.2]

018 ; ND01 ; Q9999 Q7512 ; Q9999 Q7283 ; K9676\*R ; K9483\*R ;  
Q9999  
Q9449 Q8173 ; Q9999 Q8617\*R Q8606 ; Q9999 Q8651 Q8606 ; Q9999  
Q8322  
Q8264 ; Q9999 Q8311 Q8264 ; K9870 K9847 K9790 ; Q9999 Q7874 ;  
B9999  
B4682 B4568 ; B9999 B4397 B4240

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2000-129804

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2000-319043

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-150169

(P2000-150169A)

(43) 公開日 平成12年5月30日(2000.5.30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ページ・ト* (参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	D 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 2 0	C 0 9 K 11/06	6 2 0
	6 3 5		6 3 5
	6 4 0		6 4 0
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平10-344303

(22) 出願日 平成10年12月3日(1998.12.3)

(31) 優先権主張番号 特願平10-256844

(32) 優先日 平成10年9月10日(1998.9.10)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 佐藤 佳晴

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 緒方 朋行

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100086911

弁理士 重野 剛

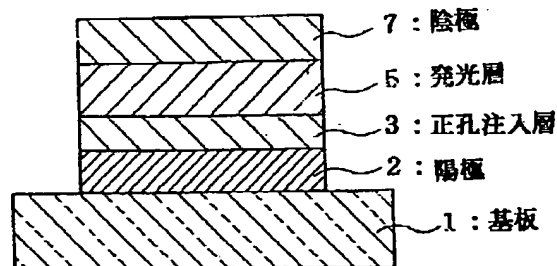
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 低電圧で駆動可能であり、かつ耐熱性に優れ、フルカラー表示用素子としても適用可能な有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】 基板1上に、陽極2及び陰極7により挟持された発光層5が形成され、発光層5と陽極2との間に正孔注入層3が形成された有機電界発光素子。正孔注入層3は、特定の構造を有する芳香族アミン含有高分子と、電子受容性化合物とを含有する。

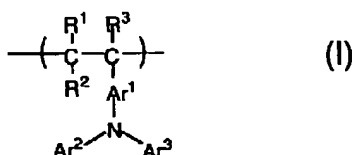


1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、陽極及び陰極により挟持された発光層が形成されると共に、該発光層と陽極との間に正孔注入層が形成された有機電界発光素子において、該正孔注入層が、下記一般式（I）で表わされる繰り返し単位を有する芳香族アミン含有高分子と、電子受容性化合物とを含有することを特徴とする有機電界発光素子。

## 【化1】



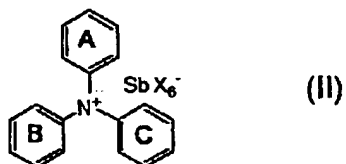
（式中、 $Ar^1$ は置換基を有していてもよい2価の芳香族環残基を示し、 $Ar^2$ 及び $Ar^3$ は、各々独立して、置換基を有していてもよい芳香族環残基を示し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、又は置換基を有していてもよい芳香族環基を示す。）

【請求項2】 前記芳香族アミン含有高分子の重量平均分子量が1,000～1,000,000であることを特徴とする請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項3】 前記芳香族アミン含有高分子のイオン化ポテンシャルから前記電子受容性化合物の電子親和力を引いた値が0.7eV以下であり、前記正孔注入層中の該電子受容性化合物の含有量が0.1～50重量%の範囲であることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機電界発光素子。

【請求項4】 前記電子受容性化合物として、下記一般式（II）で表される化合物を少なくとも1種使用することを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の有機電界発光素子。

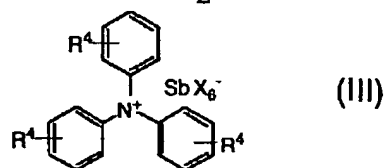
## 【化2】



（式中、Xはハロゲン原子を示し、環A、B及びCは、各々独立して、置換基を有していてもよいベンゼン環を示す。）

【請求項5】 前記電子受容性化合物として、下記一般式（III）で表される化合物を少なくとも1種使用することを特徴とする請求項4に記載の有機電界発光素子。

## 【化3】



（式中、Xはハロゲン原子を示し、 $R^4$ は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、シアノ基、又はニトロ基を示す。）

## 10 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは、有機化合物から成る発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、薄膜型の電界発光（EL）素子としては、無機材料のII-VI族化合物半導体であるZnS、CaS、SrS等に、発光中心であるMnや希土類元素（Eu、Ce、Tb、Sm等）をドーパしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製したEL素子は、

- 1) 交流駆動が必要（一般に50～1000Hz）、
  - 2) 駆動電圧が高い（一般に200V程度）、
  - 3) フルカラー化が困難で特に青色に問題がある、
  - 4) 周辺駆動回路のコストが高い、
- という問題点を有している。

【0003】しかし、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いたEL素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるため、電極からのキャリア注入の効率向上を目的として電極の種類の最適化を行い、芳香族ジアミンから成る正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体から成る発光層とを設けた有機電界発光素子の開発（Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年）により、従来のアントラセン等の単結晶を用いたEL素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされ、実用特性に近づいている。

【0004】上記の様な低分子材料を用いた電界発光素子の他にも、発光層の材料として、ポリ（p-フェニレンビニレン）、ポリ〔2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン〕、ポリ（3-アルキルチオフェン）等の高分子材料を用いた電界発光素子の開発や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に低分子の発光材料と電子移動材料を混合した素子の開発も行われている。

【0005】ところで、有機電界発光素子の最大の課題は、駆動時の寿命であり、駆動時の不安定性の現像としては、発光輝度の低下、定電流駆動時の電圧上昇、非発光部分（ダークスポット）の発生等が挙げられる。これらの不安定性の原因はいくつか存在するが、有機層の薄

膜形状の劣化が支配的である。この薄膜形状の劣化は、素子駆動時の発熱による有機非晶質膜の結晶化（又は凝集）等に起因すると考えられている。特に、駆動電圧の上昇については陽極と正孔輸送層のコンタクトが重要である。

【0006】そこで、陽極と正孔輸送層のコンタクトを向上させるために、両層の間に正孔注入層を設け、駆動電圧を低下させることが検討されている。この正孔注入層に用いられる材料に要求される条件としては、陽極とのコンタクトがよく、均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、即ち、融点及びガラス転移温度T<sub>g</sub>が高いこと、好ましくは300℃以上の融点と100℃以上のT<sub>g</sub>を有することが要求される。さらに、イオン化ポテンシャルが低く陽極からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。

【0007】従来、正孔注入層の材料としても種々のものが検討されており、例えばポルフィリン誘導体やフタロシアニン化合物（特開昭63-295695号公報）、スターバスト型芳香族トリアミン（特開平4-308688号公報）、ヒドラゾン化合物（特開平4-320483号公報）、アルコキシ置換の芳香族ジアミン誘導体（特開平4-220995号公報）、p-(9-アントリル)-N,N-ジ-p-トリルアニリン、ポリチエニレンビニレンやポリ-p-フェニレンビニレン、ポリアニリン等の有機化合物や、スパッタ・カーボン膜や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物などが報告されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、陽極と正孔輸送層との間に正孔注入層を挿入する方法において、ポルフィリン誘導体やフタロシアニン化合物を正孔注入層として用いた場合、これらの膜自体による光吸収のために、素子本来のスペクトルが変化したり、外観上着色して透明でなくなるという問題がある。

【0009】スターバスト型芳香族トリアミン、ヒドラゾン化合物、アルコキシ置換の芳香族ジアミン誘導体、p-(9-アントリル)-N,N-ジ-p-トリルアニリン等では、イオン化ポテンシャルが低く透明性がよいという利点はあるものの、ガラス転移点や融点が低いために耐熱性に劣り、連続駆動時の局所加熱に対する安定性が悪く、輝度低下や電圧上昇が問題になる。

【0010】一方、ポリチエニレンビニレン、ポリ-p-フェニレンビニレン、ポリアニリン等のポリマー系材料では、駆動電圧の低電圧化と駆動寿命の改善に関する報告はない。

【0011】有機電界発光素子の駆動時における電圧が高いこと、そして、耐熱性を含めた安定性が低いことは、ファクシミリ、複写機、液晶ディスプレイのバックライト等の光源としては大きな問題であり、特にフルカラーフラットパネル・ディスプレイ等の表示素子として

も望ましくない。

【0012】従って、本発明は、低電圧、高発光効率で駆動させることができ、長期間に亘って安定な発光特性を維持することができ、かつ良好な耐熱性を有し、しかも、光吸収による素子本来のスペクトルの変化や着色の問題がなく、フルカラー表示用素子としても有効に使用可能な有機電界発光素子を提供することを目的とする。

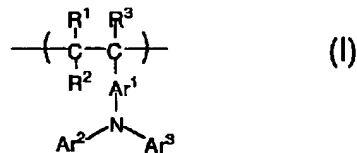
【0013】なお、本発明者らは、同様の目的で、特定構造の芳香族ジアミン含有ポリエーテルを正孔注入層に用いた有機電界発光素子を先に提案している（特願平10-130339号）。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の有機電界発光素子は、基板上に、陽極及び陰極により挟持された発光層が形成されると共に、該発光層と陽極との間に正孔注入層が形成された有機電界発光素子において、該正孔注入層が、下記一般式（I）で表わされる繰り返し単位を有する芳香族アミン含有高分子と、電子受容性化合物とを含有することを特徴とする。

【0015】

【化4】



【0016】（式中、Ar<sup>1</sup>は置換基を有していてもよい2価の芳香族環残基を示し、Ar<sup>2</sup>及びAr<sup>3</sup>は、各々独立して、置換基を有していてもよい芳香族環残基を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、又は置換基を有していてもよい芳香族環残基を示す。）即ち、本発明者らは、従来の問題点を解決し、高温において安定な発光特性を維持できる有機電界発光素子を提供するべく鋭意検討した結果、基板上に、陽極及び陰極により挟持された発光層を有する有機電界発光素子において、陽極と発光層との間に、電子受容性化合物を含有する、特定構造の芳香族アミン含有高分子からなる正孔注入層を設けることで、上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0017】本発明においては、正孔注入層に、100℃以上のT<sub>g</sub>を有する芳香族アミン含有高分子と電子受容性化合物を混合して用いることで、素子の発光特性と耐熱性を同時に改善することを可能とした。即ち、電子供与性の芳香族アミン含有高分子に電子受容性化合物を混合することにより、電荷移動が起こり、結果としてフリーキャリアである正孔が生成し、正孔注入層の電気導電度が高くなる。発光層と陽極との電氣的接合が、本発明に

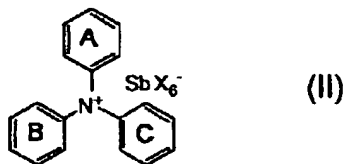
よる正孔注入層を設けることで改善され、駆動電圧が低下すると同時に連続駆動時の安定性も向上する。また、100℃以上のT<sub>g</sub>を有する芳香族アミン含有高分子を正孔注入層の母体とすることにより、素子の耐熱性も大きく改善される。しかも、この正孔注入層は、可視光領域に吸収がないため、フルカラー表示用素子にも好適である。

【0018】本発明において、正孔注入層の芳香族アミン含有高分子は、その重量平均分子量が1,000~1,000,000であることが好ましい。また、この芳香族アミン含有高分子のイオン化ポテンシャルから電子受容性化合物の電子親和力を引いた値は0.7eV以下であることが好ましく、また、正孔注入層中の電子受容性化合物の含有量は0.1~50重量%の範囲であることが好ましい。

【0019】本発明において、電子受容性化合物は、下記一般式(II)で表される化合物、特に下記一般式(II')で表される化合物の少なくとも1種であることが好ましい。

【0020】

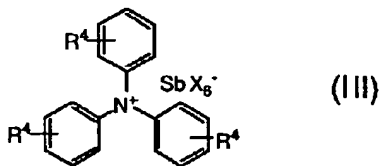
【化5】



【0021】(式中、Xはハロゲン原子を示し、環A、B及びCは、各々独立して、置換基を有していてもよいベンゼン環を示す。)

【0022】

【化6】



【0023】(式中、Xはハロゲン原子を示し、R'は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、シアノ基、又はニトロ基を示す。)

【0024】

【発明の実施の形態】以下に図面を参照して本発明の有機電界発光素子の実施の形態を詳細に説明する。

【0025】図1~3は本発明の有機電界発光素子の実施の形態を示す模式的な断面図であり、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は発光層、6は電子輸送層、7は陰極を各々表わす。

【0026】基板1は有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラ

ス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が低すぎると、基板を通過する外気により有機電界発光素子が劣化することがあるので好ましくない。このため、合成樹脂基板のどちらか片側もしくは両側に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

【0027】基板1上には陽極2が設けられる。陽極2は正孔注入層3への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極2は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び/又はスズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック等により構成される。陽極2の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子等を適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板1上に塗布することにより陽極2を形成することもできる。陽極2は異なる物質で積層して形成することも可能である。陽極2の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましく、この場合、厚みは、通常10~1000nm、好ましくは20~500nm程度である。不透明でよい場合は陽極2は基板1と同一でもよい。また、上記の陽極2の上に異なる導電材料を積層することも可能である。

【0028】本発明では、図1~3の素子構造においては、陽極2の上に正孔注入層3が設けられる。この正孔注入層3に用いられる材料に要求される条件としては、陽極2からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが挙げられる。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。とりわけ、イオン化ポテンシャルが低いことは最も重要な要求特性である。上記の一般的な要求条件以外に、車載表示用の応用を考えた場合、さらに100℃以上の耐熱性が要求される。

【0029】本発明の有機電界発光素子は、正孔注入層が、前記一般式(I)で表わされる繰り返し単位を有する芳香族アミン含有高分子と、電子受容性化合物を含有することを特徴とする。なお、この芳香族アミン含有高分子は、前記一般式(I)で表される繰り返し単位のみで構成される重合体であっても良いが、T<sub>g</sub>、その他の特性改善のために、他の繰り返し単位を含む共重合体であっても良い。また、この芳香族アミン含有高分子の好ましい重量平均分子量は1,000~1,000,000である。

【0030】本発明においては、この100℃以上のT<sub>g</sub>を有する芳香族アミン含有高分子と電子受容性化合物を混合して用いることで、素子の発光特性と耐熱性を同時に改善することを可能とした。即ち、電子供与性の芳香族アミン含有高分子に電子受容性化合物を混合することにより、電荷移動が起こり、結果としてフリーキャリアである正孔が生成し、正孔注入層の電気電導度が高くなる。このため、このような正孔注入層を設けることで、発光層と陽極との電氣的接合が改善され、駆動電圧が低下すると同時に連続駆動時の安定性も向上する。また、100℃以上のT<sub>g</sub>を有する芳香族アミン含有高分子を正孔注入層の母体とすることにより、素子の耐熱性も大きく改善される。しかも、この正孔注入層は可視光領域に吸収がないため、素子本来のスペクトルが変化したり着色したりすることがなく、フルカラー表示用素子にも好適である。

【0031】前記一般式(I)において、Ar<sup>1</sup>は芳香族炭化水素環、芳香族複素環のいずれであっても良い。Ar<sup>1</sup>は、好ましくは、各々置換基を有していてもよい2個のベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ビフェニルであり、前記置換基としては特に制限はないが、例えば、ハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基、好ましくは炭素数1～3のアルキル基、特に好ましくは

メチル基が挙げられる。

【0032】Ar<sup>2</sup>及びAr<sup>3</sup>は、好ましくは、各々独立してフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピリジル基、トリアジル基、ピラジル基、キノキサリル基、チエニル基、ビフェニル基であり、これらは置換基を有していてもよい。置換基としては特に制限はないが、ハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基が挙げられる。

【0033】R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>は、好ましくは、各々独立して、水素原子；ハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェニル基；トリル基である。

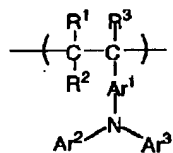
【0034】前記一般式(I)で表される繰り返し単位を有する本発明に係る芳香族アミン含有高分子は、例えば、特開平1-105954号公報に開示されている経路で合成される。

【0035】前記一般式(I)で表される、本発明の芳香族アミン含有高分子が有する繰り返し単位の好ましい具体例を表1～表3に示すが、これらに限定するものではない。

【0036】

【表1】





番号	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Ar <sup>3</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
(1)				-H	-H	-H
(2)				-H	-H	-H
(3)				-H	-H	-H
(4)				-H	-H	-H
(5)				-H	-H	-H
(6)				-H	-H	-H
(7)				-CH <sub>3</sub>	-H	-H
(8)				-H	-H	-H
(9)				-H	-H	-H

\*メチル基が窒素原子に対してオルト位

【0037】

\* \* 【表2】

番号	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Ar <sup>3</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
(10)				-H	-H	-CH <sub>3</sub>
(11)				-H	-H	-H
(12)				-H	-H	-H
(13)				-H	-H	-H
(14)				-H	-H	-H
(15)				-CH <sub>3</sub>	-H	-H
(16)				-H	-H	-H
(17)				-H	-H	-H
(18)				-H	-H	-H
(19)				-H	-H	-H

【0038】

\* \* 【表3】

11			12			
番号	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Ar <sup>3</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
(20)				-H	-H	-H
(21)				-H	-H	-H
(22)				-H	-H	-H
(23)				-H	-H	-H
(24)				-CH3	-H	-CH3
(25)				-CH3	-CH3	-H
(26)					-H	-H
(27)				-H	-H	
(28)				-H	-H	-H
(29)				-H	-H	-H
(30)				-H	-H	-H

【0039】上述の芳香族アミン含有高分子と組み合わせて用いる電子受容性化合物としては、該芳香族アミン含有高分子との間で電荷移動を起こすものであればよいが、本発明者が鋭意検討した結果、芳香族アミン含有高分子のイオン化ポテンシャル：IP（高分子）と、電子受容性化合物（アクセプタ）の電子親和力：EA（アクセプタ）の2つの物性値が、

$$IP(\text{高分子}) - EA(\text{アクセプタ}) \leq 0.7 \text{ eV}$$

の関係式で表される場合に本発明の目的に有効であることを見出した。

【0040】このことを図4のエネルギー準位図を用いて説明する。一般に、イオン化ポテンシャル及び電子親和力は真空準位を基準として決定される。イオン化ポテンシャルは物質のHOMO（最高被占分子軌道）レベルにある電子を真空準位に放出するのに必要なエネルギーで定義され、電子親和力は真空準位にある電子が物質のLUMO（最低空分子軌道）レベルに落ちて安定化するエネルギーで定義される。

【0041】本発明において、図4に示す芳香族アミン含有高分子のHOMOレベルのイオン化ポテンシャルと、電子受容性化合物のLUMOレベルの電子親和力の差が0.7eV以下であることが好ましい。イオン化ポテンシャルは光電子分光法で直接測定されるか、電気化学的に測定した酸化電位を基準電極に対して補正しても求められる。後者の方法の場合は、例えば、飽和甘コウ電極（SCE）を基準電極として用いたとき、イオン化ポテンシャル＝酸化電位（vs.SCE）+4.3 eVで表される（“Molecular Semiconductors”，Springer-Verlag, 1985年、98頁）。電子親和力は、上述のイオン \* 50

\*化ポテンシャルから光学的バンドギャップを差し引いて求められるか、電気化学的な還元電位から上記の式で同様に求められる。

【0042】前記イオン化ポテンシャルと電子親和力の関係式は、酸化電位と還元電位を用いて、

高分子の酸化電位－アクセプタの還元電位 ≤ 0.7 eVと表現することもできる。

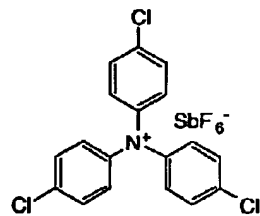
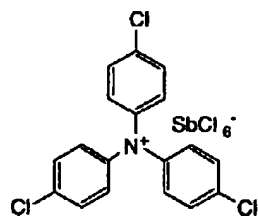
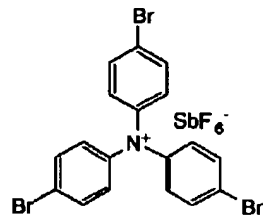
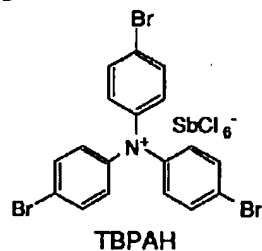
【0043】本発明において、正孔注入層中の電子受容性化合物の含有量は、芳香族アミン含有高分子と電子受容性化合物との合計に対して通常0.1～50重量%、特に1～30重量%の範囲にあることが好ましい。

【0044】電子受容性化合物としては、上記の関係を満たすものであれば特に限定はされないが、好ましくは前記一般式（II）で表される化合物、より好ましくは前記一般式（III）で表される化合物であり、前記一般式（III）で表される化合物の中でも、特に、置換基Xが塩素、フッ素、臭素等のハロゲン原子であり、R<sup>4</sup>が水素原子；塩素、フッ素、臭素等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；トリフロロメチル基等のハロアルキル基；シアノ基又はニトロ基であるものが好ましい。なお、R<sup>4</sup>の置換位置は中心窒素原子に対してオルト位、メタ位、パラ位のいずれでもよい。

【0045】前記一般式（III）で表される電子受容性化合物の具体例としては、以下に示す化合物が挙げられる。

【0046】

【化7】

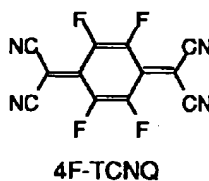
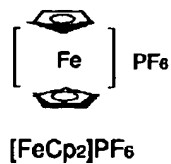
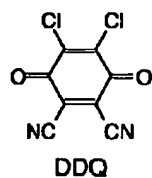
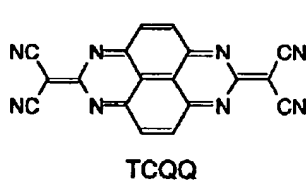
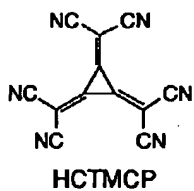
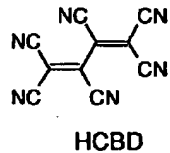
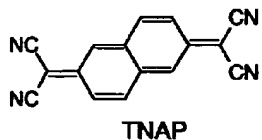
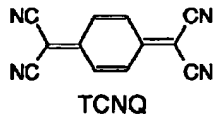
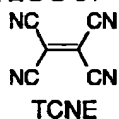


【0047】また、一般式(II)及び(III)で表される化合物以外の化合物で、本発明に好適な電子受容性化合物の好ましい例を、以下に省略名とともに示す。

\*【0048】

【化8】

\* 20



【0049】本発明において、芳香族アミン含有高分子と電子受容性化合物とを含有する正孔注入層3は通常塗布法により前記陽極2上に形成される。例えば、本発明に係る芳香族アミン含有高分子と電子受容性化合物の所定量に、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤等を添加し、溶解して塗布溶液を調製し、スピンコート法やディップコート法などの方法により陽極2上に塗布し、乾燥して正孔注入層3を形成する。

【0050】このようにして形成される正孔注入層3の膜厚は、通常5～1000 nm、好ましくは10～500 nmである。

【0051】正孔注入層3の上には発光層5が設けられる。発光層5は、電界を与えられた電極間において陰極7から注入された電子と正孔注入層3から輸送された正孔を効率よく再結合し、かつ、再結合により効率よく発光する材料から形成される。

【0052】このような条件を満たす材料であれば、発光層材料は有機高分子化合物であっても、有機低分子化合物であっても良い。

【0053】低分子系の発光層材料としては、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体（特開昭59-194393号公報）、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体（特開平6-322362号公報）、ビススチリルベンゼン誘導体（特開平1-245087号公報、同2-222484号公報）、ビススチリルアリーレン誘導体（特開平2-247278号公報）、(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾールの金属錯体（特開平8-315983号公報）、シロール誘導体等が挙げられる。これらの発光層材料は、通常は真空蒸着法により正孔注入層3上に積層形成される。

【0054】素子の発光効率を向上させるとともに発光色を変える目的で、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザ用蛍光色素をドーピングすること（J. Appl. Phys., 65巻, 3610頁, 1989年）が行われている。この方法の利点は、

- 1) 高効率の蛍光色素により発光効率が向上、
  - 2) 蛍光色素の選択により発光波長が可変、
  - 3) 濃度消光を起こす蛍光色素も使用可能、
  - 4) 薄膜性のわるい蛍光色素も使用可能、
- 等が挙げられる。

【0055】素子の駆動寿命を改善する目的においても、前記発光層材料をホスト材料として、蛍光色素をドーピングすることは有効である。例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体をホスト材料として、ルブレンに代表されるナフタセン誘導体（特開平4-335087号公報）、キナクリドン誘導体（特開平5-70773号公報）、ペリレン等の縮合多環芳香族環（特開平5-198377号公報）を、ホスト材料に対して 0.1～

10重量%ドーピングすることにより、素子の発光特性、特に駆動安定性を大きく向上させることができる。ここで、ドーピング方法としては、共蒸着による方法と蒸着源を予め所定の濃度で混合しておく方法がある。

【0056】高分子系の発光層材料としては、先に挙げたポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリ[2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]、ポリ(3-アルキルチオフェン)等の高分子材料や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に発光材料と電子移動材料を混合した系等が挙げられる。これらの材料は正孔注入層と同様にスピンコートやディップコート等の方法により正孔注入層3上に塗布して薄膜形成されるこのようにして形成される発光層5の膜厚は、通常10～200 nm、好ましくは30～100 nmである。

【0057】素子の発光特性を向上させるために、図2に示すように、正孔輸送層4を正孔注入層3と発光層5との間に設けたり、さらには、図3に示す様に電子輸送層6を発光層5と陰極7との間に設けるなど機能分離型にすることが行われる。

【0058】図2及び図3の機能分離型素子において、正孔輸送層4の材料としては、正孔注入層3からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時或使用時に発生しにくいことが要求される。とりわけ、正孔移動度が大きいことが重要な要求特性となる。

【0059】このような正孔輸送材料としては、例えば、1,1'-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン等の3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン化合物（特開昭59-194393号公報）、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン（特開平5-234681号公報）、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン（米国特許第4,923,774号）、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)ビフェニル-4,4'-ジアミン等の芳香族ジアミン（米国特許第4,764,625号）、分子全体として立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導体（特開平4-129271号公報）、ピレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物（特開平4-175395号公報）、エチレン基で3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン（特開平4-264189号公報）、スチリル構造を有する芳香族ジアミン（特開平4-290851号公報）、チオフェン基で芳香族3級アミンユニットを連結したもの（特開平4-304466号公報）、スターバースト型芳香族トリアミン（特開平4-308688号公報）、ベンジルフェニル化合物（特開平4-364153号公報）、フルオレン基

で3級アミンを連結したもの(特開平5-25473号公報)、トリアミン化合物(特開平5-239455号公報)、ビスジピリジルアミノビフェニル(特開平5-320634号公報)、N,N,N'-トリフェニルアミン誘導体(特開平6-1972号公報)、フェノキサジン構造を有する芳香族ジアミン(特開平7-138562号公報)、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体(特開平7-252474号公報)、シラザン化合物(米国特許第4,950,950号公報)、シラナミン誘導体(特開平6-49079号公報)、ホスファミン誘導体(特開平6-25659号公報)等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、2種以上を混合して用いてもよい。

【0060】上記の化合物以外に、正孔輸送層4の材料としては、ポリビニルカルバゾールやポリシラン、ポリフォスファゼン(特開平5-310949号公報)、ポリアミド(特開平5-310949号公報)、ポリビニルトリフェニルアミン(特開平7-53953号公報)、トリフェニルアミン骨格を有する高分子(特開平4-133065号公報)、芳香族アミンを含有するポリメタクリレート等の高分子材料が挙げられる。

【0061】正孔輸送層4は上記の正孔輸送材料を塗布法あるいは真空蒸着法により前記正孔注入層3上に積層することにより形成される。

【0062】塗布法の場合は、正孔輸送材料の1種又は2種以上に、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤を添加し、溶解して塗布溶液を調製し、スピンコート法などの方法により正孔注入層3上に塗布し、乾燥して正孔輸送層4を形成する。ここで、バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられ、バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常50重量%以下が好ましい。

【0063】真空蒸着法の場合には、正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで $10^{-4}$ Pa程度にまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向き合せて置かれた、陽極2及び正孔注入層3が形成された基板1上に正孔輸送層4を形成する。

【0064】このようにして形成される正孔輸送層4の膜厚は、通常10~300nm、好ましくは30~100nmである。このように薄い膜を一樣に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。

【0065】また、電子輸送層6に用いられる化合物には、陰極からの電子注入が容易で、電子の輸送能力がさらに大きいことが要求される。このような電子輸送材料としては、既に発光層材料として挙げた8-ヒドロキシキノリンのアルミ錯体、オキサジアゾール誘導体(App 1. Phys. Lett., 55巻, 1489頁, 1989年)やそれらをポリメタクリル酸メチル(PMMA)等の樹脂に分散し

た系、フェナントロリン誘導体(特開平5-331459号公報)、2-*t*-ブチル-9,10-N,N'-ジシアノアントラキノンジイミン、*n*型水素化非晶質炭化シリコン、*n*型硫化亜鉛、*n*型セレン化亜鉛等が挙げられる。電子輸送層6の膜厚は、通常5~200nm、好ましくは10~100 nmである。

【0066】陰極7は、発光層5に電子を注入する役割を果たす。陰極7として用いられる材料は、前記陽極2に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行なうには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属又はそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、アルミニウム-リチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。陰極7の膜厚は通常、陽極2と同様である。

【0067】低仕事関数金属から成る陰極を保護する目的で、この上にさらに、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することは素子の安定性を増す上で有効である。この目的のために、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。

【0068】さらに、陰極7と発光層5又は電子輸送層6の界面にLiF、MgF<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>O等の極薄絶縁膜(0.1~5nm)を挿入することも、素子の効率を向上させる有効な方法である(Appl. Phys. Lett., 70巻, 152頁, 1997年; 特開平10-74586号公報; IEEE Trans. Electron. Devices, 44巻, 1245頁, 1997年)。

【0069】図1~3は、本発明で採用される素子構造の一例であって、本発明は何ら図示のものに限定されるものではない。例えば、図1とは逆の構造、即ち、基板1上に陰極7、発光層5、正孔注入層3、陽極2の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、図2及び図3に示したものについても、前記各構成層を逆の構造に積層することも可能である。

#### 【0070】

【実施例】次に、本発明を実験例、比較実験例、実施例及び比較例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

#### 【0071】実験例1

ガラス基板を、アセトンで超音波洗浄、純水で水洗、イソプロピルアルコールで超音波洗浄、乾燥窒素で乾燥、UV/オゾン洗浄を行った後、既述の方法により合成した芳香族アミン含有高分子(表1の番号(1)に示す繰り返し単位のみからなる単独重合体; 重量平均分子量20,200; ガラス転移温度 116°C; 以下「芳香族アミン含有高分子(1)」と称す。)を下記の条件で、上記ガラス基板上にスピンコートした。

#### 【0072】

溶媒 1,2-ジクロロエタン  
塗布液濃度 15 [mg/ml]  
スピナ回転数 3000 [rpm]  
スピナ回転時間 20 [秒]  
乾燥条件 窒素雰囲気常温乾燥  
上記のスピンコートにより30nmの膜厚の均一な薄膜が形成された。この薄膜試料のイオン化ポテンシャルを理研計器(株)製の紫外線電子分析装置(AC-1)を用いて測定したところ、5.40eVの値を示した。

## 【0073】実験例2

芳香族アミン含有高分子(1)に電子受容性化合物のTBPAAH(tris(4-bromophenyl)aminium hexachloroantimonate)を混合し、下記条件で、実験例1と同様にしてガラス基板上にスピンコートした。

## 【0074】

溶媒 1,2-ジクロロエタン  
芳香族アミン含有高分子(1) 15 [mg]  
TBPAAH 3 [mg]  
塗布液濃度 8 [mg/ml]  
スピナ回転数 3000 [rpm]  
スピナ回転時間 20 [秒]  
乾燥条件 窒素雰囲気常温乾燥  
上記のスピンコートにより23nmの膜厚の均一な、TBPAAHを17重量%含む薄膜が形成された。この薄膜試料の可視部分の吸収スペクトルを測定した結果を図5に示す。図5に示す如く、可視光領域において透明な膜が得られ、フルカラー表示用素子の作成に好適であることが確認された。

【0075】なお、上記の電子受容性化合物TBPAAHについては、還元電位は1.06V[vs.SCE]と報告されているので、電子親和力は5.36eVとなる。従って、上記芳香族アミン含有高分子(1)のイオン化ポテンシャルとの差は0.04eVである。

## 【0076】実験例3

芳香族アミン含有高分子(表1の番号(5))；ガラス転移温度138℃)を下記条件で、実験例1と同様にしてガラス基板上にスピンコートした。

## 【0077】

溶媒 1,2-ジクロロエタン  
塗布液濃度 5 [mg/ml]  
スピナ回転数 2500 [rpm]  
スピナ回転時間 30 [秒]  
乾燥条件 窒素雰囲気常温乾燥  
上記のスピンコートにより30nmの膜厚の均一な薄膜が形成された。この薄膜試料のイオン化ポテンシャルを測定したところ、5.17eVの値を示した。

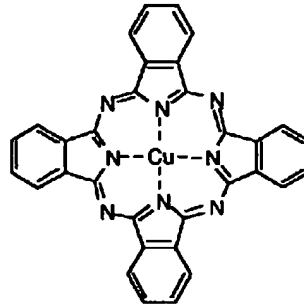
## 【0078】比較実験例1

実験例1と同様にして洗浄したガラス基板を真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$ Torr (約 $2.7 \times 10^{-4}$ Pa)

以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。上記装置内に配置されたモリブデンボートに入れた、下記構造式で示される銅フクロシアニンを加熱して蒸着を行った。蒸着時の真空度は $2 \times 10^{-6}$ Torr (約 $2.7 \times 10^{-4}$ Pa)で、蒸着速度 0.2nm/秒で膜厚20nmの膜を成膜した。

## 【0079】

## 【化9】



10

20

30

40

50

【0080】この薄膜試料の可視部分の透過スペクトルを図5に示す。図5に示す如く、550~700nmにおいて吸収があり、素子本来の発光スペクトルが変化してしまうため、この膜はフルカラー表示用素子への適用には問題があることが示された。

## 【0081】実施例1

図2に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。

【0082】ガラス基板上にインジウム・スズ酸化物(ITO)透明導電膜を120nm堆積したもの(ジオマテック社製；電子ビーム成膜品；シート抵抗15Ω)を通常の写真リソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて2mm幅のストライプにパターニングして陽極2を形成した。パターン形成したITO基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行った。

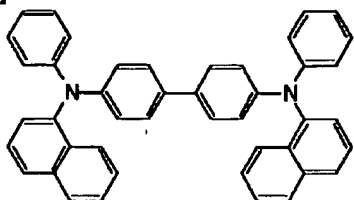
【0083】このITOガラス基板上に、芳香族アミン含有高分子(1)とTBPAAHとの混合物を実験例2と同一条件でスピンコートし、23nmの膜厚の均一な薄膜形状を有する正孔注入層3を形成した。

【0084】次に、上記正孔注入層3を塗布成膜した基板1を真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$ Torr (約 $2.7 \times 10^{-4}$ Pa)以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。上記装置内に配置されたセラミックるつぼに入れた下記構造式で示される芳香族アミン化合物：4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルを230℃に加熱して蒸着を行った。蒸着時の真空度は $2.3 \times 10^{-6}$ Torr (約 $3.1 \times 10^{-4}$ Pa)、蒸着速度は0.3nm/秒で、膜厚60nmの膜を正孔注入層3の上に積層して正孔輸送層4を完成させ

た。

【0085】

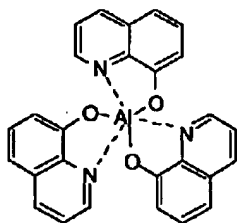
【化10】



【0086】引続き、発光層5の材料として、下記構造式で示されるアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体： $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ を正孔輸送層4と同様にして蒸着を行った。この時のアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体のるつば温度は265~275℃の範囲で制御し、蒸着時の真空度は $2.1 \times 10^{-6}$ Torr (約 $2.8 \times 10^{-4}$ Pa)、蒸着速度は0.3nm/秒で、蒸着された発光層の膜厚は75nmであった。

【0087】

【化11】



【0088】なお、上記の正孔輸送層4及び発光層5を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

【0089】ここで、発光層5までの蒸着を行った素子を一度前記真空蒸着装置内より大気中に取り出して、陰極蒸着用マスクとして2mm幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極2のITOストライプとは直交するように素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して有機層と同様にして装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$ Torr (約 $2.7 \times 10^{-4}$ Pa)以下になるまで排気した。その後、陰極7として、まず、フッ化マグネシウム( $\text{MgF}_2$ )をモリブデンボートを用いて、蒸着速度0.1nm/秒、真空度 $7.0 \times 10^{-6}$ Torr (約 $9.3 \times 10^{-4}$ Pa)で、1.5nmの膜厚で発光層5の上に成膜した。次に、アルミニウムを同様にモリブデンボートにより加熱して、蒸着速度0.5nm/秒、真空度 $1 \times 10^{-5}$ Torr (約 $1.3 \times 10^{-3}$ Pa)で膜厚40nmのアルミニウム層を形成した。さらに、その上に、陰極の導電性を高めるために銅を、同様にモリブデンボートにより加熱して、蒸着速度0.3nm/秒、真空度 $1 \times 10^{-5}$ Torr (約 $1.3 \times 10^{-3}$ Pa)で膜厚40nmの銅層を形成して陰極7を完成させた。以上の3層型陰極7の蒸着時の基板温度は室温に保

持した。

【0090】以上のようにして、 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ のサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表4に示す。表4において、発光輝度は $250\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度での値、発光効率は $100\text{cd}/\text{m}^2$ での値、輝度/電流は輝度-電流密度特性の傾きを、電圧は $100\text{cd}/\text{m}^2$ での値を各々示す。

【0091】表4より、低電圧で高輝度かつ高発光効率で発光する素子が得られたことが明らかである。

【0092】また、この素子の耐熱性試験を、 $250\text{mA}/\text{cm}^2$ という高い電流密度で駆動した時の輝度低下で評価し、結果を図6に示す。図6より、この素子は耐熱性も良好であることがわかる。

【0093】実施例2

正孔注入層として、芳香族アミン含有高分子(1)の代りに表1に示した芳香族アミン含有高分子(3)を用い、電子受容性化合物としてTBPAHを17重量%ドープしたものを膜厚30nmで形成した他は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子の発光特性を表4に示す。

【0094】表4より、低電圧で高輝度かつ高発光効率で発光する素子が得られたことが明らかである。

【0095】実施例3

正孔輸送層の膜厚を20nmとした他は実施例2と同様にして素子を作製した。この素子の発光特性を表4に示す。また、この素子の耐熱性試験結果を図6に示す。

【0096】表4より、低電圧で高輝度かつ高発光効率で発光する素子が得られたことが明らかである。また、図6より、この素子は耐熱性も良好であることがわかる。

【0097】比較例1

正孔注入層を設けない他は、実施例1と同様にして素子を作製した。この素子の発光特性を表4に示す。また、耐熱性試験の結果を図6に示す。この結果から、本比較例の素子は、実施例1の素子に比べて駆動電圧が高く、耐熱性に劣ることが示された。

【0098】比較例2

正孔注入層として膜厚20nmの銅フタロシアニン層を形成した他は、実施例1と同様にして素子を作製した。この素子の発光特性を表4に示す。また耐熱性試験の結果を図6に示す。この結果から、本比較例の素子は、実施例1の素子に比べて駆動電圧が高く、耐熱性に劣ることが示された。

【0099】

【表4】

	23		24	
	発光輝度 [cd/m <sup>2</sup> ] @250mA/cm <sup>2</sup>	発光効率 [lm/W] @100 cd/m <sup>2</sup>	輝度/電流 [cd/A]	電圧 [V] @100 cd/m <sup>2</sup>
実施例1	5000	1.05	2.2	6.7
実施例2	8000	1.52	3.0	6.2
実施例3	9110	1.93	3.8	5.7
比較例1	6500	0.93	2.7	9.1
比較例2	7240	1.34	2.5	6.4

## 【0100】

【発明の効果】以上詳述した通り、特定の芳香族アミン含有高分子と電子受容性化合物とを含有する正孔注入層を形成した本発明の有機電界発光素子によれば、低電圧での高発光効率駆動が可能で、しかも耐熱性が良好な素子が提供される。また、本発明に係る正孔注入層は、可視光領域に吸収がないため、フルカラー表示用素子にも好適である。

【0101】従って、本発明による有機電界発光素子は、フラットパネル・ディスプレイ（例えばOAコンピュータ用や壁掛けテレビ）や面発光体としての特徴を生かした光源（例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板、標識灯への応用が考えられ、特に、高耐熱性が要求される車載用表示素子として、その技術的価値は大きいものである。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機電界発光素子の実施の形態の一例を示す模式的な断面図である。

\*【図2】本発明の有機電界発光素子の実施の形態の他の例を示す模式的な断面図である。

【図3】本発明の有機電界発光素子の実施の形態の別の例を示す模式的な断面図である。

【図4】イオン化ポテンシャルと電子親和力の関係を示したエネルギー準位図である。

20 【図5】実験例2及び比較実験例1で形成した薄膜の可視部分における透過スペクトルを示すグラフである。

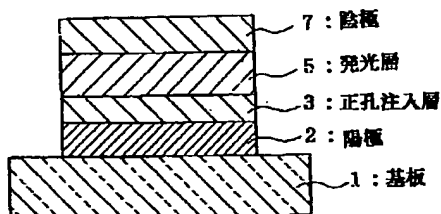
【図6】実施例1、比較例1及び比較例2で作製した素子の耐熱性試験結果を示すグラフである。

## 【符号の説明】

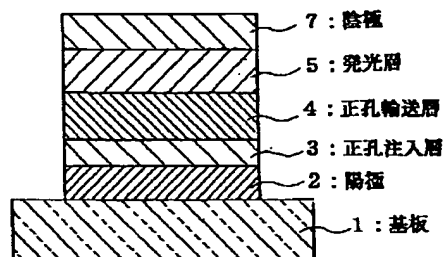
- 1 基板
- 2 陽極
- 3 正孔注入層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 電子輸送層
- 7 陰極

\* 30

【図1】



【図2】

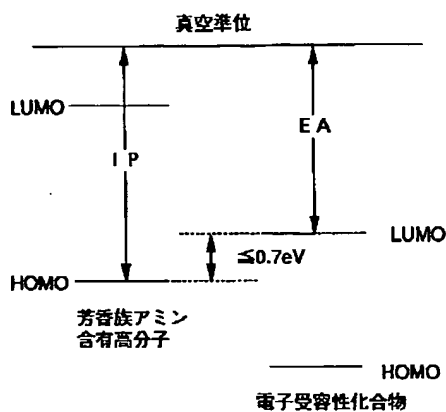




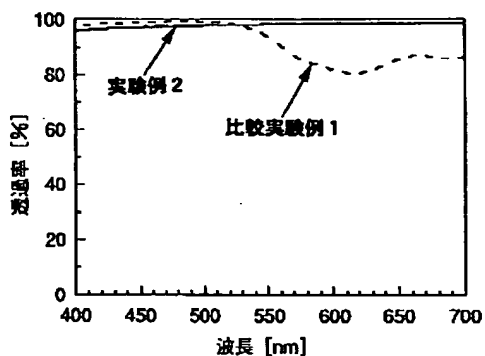
【図3】



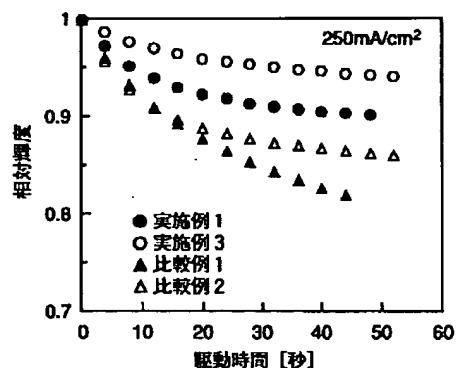
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 市野澤 晶子  
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地  
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 AB06 AB14  
BA06 CA01 CA02 CA04 CA05  
CA06 CB01 DA00 DB03 EB00  
FA01

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the thin film mold device which emits light, applying electric field to the luminous layer which consists of an organic compound in detail about organic electroluminescence devices.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although what doped Mn which is an emission center, and rare earth elements (Eu, Ce, Tb, Sm, etc.) is common to ZnS, CaS, SrS, etc. which are the II-VI group compound semiconductor of an inorganic material as an electroluminescence (EL) component of a thin film mold conventionally As for the EL element produced from the above-mentioned inorganic material, 1 alternating current drive has [ the need (generally 50-1000Hz) and 2 driver voltage ] the trouble which has a problem difficult [ the high (about / Generally 200 / V) formation of 3 full color ], and especially blue that the cost of 4 circumference drive circuits is high.

[0003] However, development of the EL element using an organic thin film came to be performed in recent years for amelioration of the above-mentioned trouble. In order to raise luminous efficiency especially, the class of electrode is optimized for the purpose of the improvement in effectiveness of the carrier impregnation from an electrode. By development (Appl.Phys.Lett., 51 volumes, 913 pages, 1987) of the organic electroluminescence devices which prepared the electron hole transportation layer which consists of aromatic series diamine, and the luminous layer which consists of the aluminum complex of 8-hydroxyquinoline An extensive improvement of luminous efficiency is made as compared with the EL element using single crystals, such as the conventional anthracene, and the practical use property is approached.

[0004] Development of the electroluminescence devices which used polymeric materials other than the electroluminescence devices using the above low-molecular ingredients, such as Pori (p-phenylenevinylene), Pori [2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1, 4-phenylenevinylene], and Pori (3-alkyl thiophene), and development of the component which mixed a low-molecular luminescent material and a low-molecular electronic transition ingredient to macromolecules, such as a polyvinyl carbazole, are also performed as an ingredient of a luminous layer.

[0005] By the way, the biggest technical problem of organic electroluminescence devices is a life at the time of a drive, and generating of the fall of luminescence brightness, the power surge at the time of a constant current drive, and a nonluminescent part (dark spot) etc. is mentioned as development of the instability at the time of a drive. Although some causes of such instability exist, degradation of the thin film configuration of an organic layer is dominant. It is thought that degradation of this thin film configuration originates in crystallization (or condensation) of the organic amorphous film by generation of heat at the time of a component drive etc. About especially the rise of driver voltage, contact of an anode plate and an electron hole transportation layer is important.

[0006] Then, in order to raise contact of an anode plate and an electron hole transportation layer, a hole injection layer is formed among both layers, and reducing driver voltage is examined. as conditions

required of the ingredient used for this hole injection layer, contact to an anode plate is good, can form a uniform thin film, and stability, i.e., the melting point, and glass transition temperature T<sub>g</sub> are thermally high -- desirable -- The melting point of 300 degrees C or more It is required that it should have T<sub>g</sub> 100 degrees C or more. Furthermore, it is mentioned that ionization potential is low and the hole injection from an anode plate is easy and that hole mobility is large.

[0007] The various things also as an ingredient of a hole injection layer are examined conventionally. For example, a porphyrin derivative and a phthalocyanine compound (JP,63-295695,A), Star bust mold aromatic series triamine (JP,4-308688,A), A hydrazone compound (JP,4-320483,A), the aromatic series diamine derivative of an alkoxy permutation (JP,4-220995,A), p-(9-anthryl)-N and N-G p - A tolyl aniline, poly thienylene vinylene and Polly p-phenylenevinylene, Metallic oxides, such as an organic compound and spatter carbon film, such as the poly aniline, and a banazin san ghost, ruthenium oxide, a molybdc-acid ghost, etc. are reported.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the approach of inserting a hole injection layer between an anode plate and an electron hole transportation layer, when a porphyrin derivative and a phthalocyanine compound are used as a hole injection layer, the spectrum of component original changes for the light absorption by these film itself, or there is a problem of becoming less transparent [ carry out exterior coloring and ].

[0009] In a star bust mold aromatic series triamine, hydrazone compound, aromatic series diamine derivative [ of an alkoxy permutation ], p-(9-anthryl)-N, and N-G p-tolyl aniline, since the advantage that ionization potential is low and transparency is good has low glass transition point and melting point of a certain thing, it is inferior to thermal resistance, and the stability over partial heating at the time of a continuation drive is bad, and a brightness fall and a power surge become a problem.

[0010] On the other hand, there is that no polymer system ingredients, such as poly thienylene vinylene, Polly p-phenylenevinylene, and the poly aniline, report low-battery-izing of driver voltage and an improvement of a drive life.

[0011] It is the big problems as the light source of the back light of facsimile, a copying machine, and a liquid crystal display etc. that the electrical potential difference at the time of the drive of organic electroluminescence devices is high and that stability including thermal resistance is low, and they are not especially desirable as display devices, such as a full color flat panel display.

[0012] Therefore, this invention continues at a long period of time, it can be made to drive with a low battery and high luminous efficiency, a stable luminescence property can be maintained and it has good thermal resistance, moreover, does not have the problem of change of the spectrum of component original, or coloring by light absorption, and aims at offering usable organic electroluminescence devices effectively also as a component for a full color display.

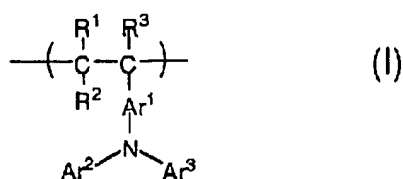
[0013] In addition, this invention persons have proposed previously the organic electroluminescence devices which are the same purposes and used the aromatic series diamine content polyether of specific structure for the hole injection layer (Japanese Patent Application No. No. 130339 [ ten to ]).

[0014]

[Means for Solving the Problem] The organic electroluminescence devices of this invention are characterized by this hole injection layer containing the aromatic amine content macromolecule which has the repeat unit expressed with the following general formula (I), and an electronic receptiveness compound in the organic electroluminescence devices by which the hole injection layer was formed between this luminous layer and the anode plate while the luminous layer pinched by an anode plate and cathode is formed on a substrate.

[0015]

[Formula 4]



[0016] (Ar1 shows among a formula the divalent aromatic series ring residue which may have the substituent. Ar2 and Ar3) the aromatic series ring machine which may have the substituent is shown respectively independently, and R1, R2, and R3 show the aromatic series ring machine which may have respectively independently a hydrogen atom, the halogen atom, the alkyl group that may have the substituent, the alkoxy group which may have the substituent, or the substituent. Namely, the result wholeheartedly examined so that this invention persons may offer the organic electroluminescence devices which solve the conventional trouble and can maintain a stable luminescence property in an elevated temperature. By forming on a substrate the hole injection layer which consists of an aromatic amine content macromolecule of the specific structure which contains an electronic receptiveness compound between an anode plate and a luminous layer in the organic electroluminescence devices which have the luminous layer pinched by an anode plate and cathode It came to complete a header and this invention for the above-mentioned technical problem being solvable.

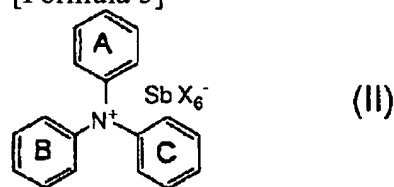
[0017] In this invention, it is mixing and using for a hole injection layer the aromatic amine content macromolecule and electronic receptiveness compound which have Tg 100 degrees C or more, and made it possible to improve the luminescence property of a component, and thermal resistance to coincidence. That is, by mixing an electronic receptiveness compound to an electron-donative aromatic amine content macromolecule, charge transfer happens, the electron hole which is a free carrier as a result generates, and the electric electric conductivity of a hole injection layer becomes high. The electric junction to a luminous layer and an anode plate is improved by forming the hole injection layer by this invention, and the stability at the time of a continuation drive also improves at the same time driver voltage falls. Moreover, the thermal resistance of a component is also greatly improved by using as the parent of a hole injection layer the aromatic amine content macromolecule which has Tg 100 degrees C or more. And since this hole injection layer does not have absorption in a light field, it is suitable also for the component for a full color display.

[0018] As for the aromatic amine content macromolecule of a hole injection layer, in this invention, it is desirable that the weight average molecular weight is 1,000-1,000,000. Moreover, as for the value which lengthened the electron affinity of an electronic receptiveness compound from the ionization potential of this aromatic amine content macromolecule, it is desirable that it is 0.7eV or less, and, as for the content of the electronic receptiveness compound in a hole injection layer, it is desirable that it is 0.1 - 50% of the weight of the range.

[0019] As for an electronic receptiveness compound, in this invention, it is desirable that it is at least one sort of the compound expressed with the following general formula (II), especially the compound expressed with the following general formula (III).

[0020]

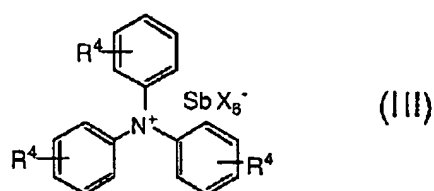
[Formula 5]



[0021] (X shows a halogen atom among a formula and Rings A, B, and C show respectively independently the benzene ring which may have the substituent.)

[0022]

[Formula 6]



[0023] (X shows a halogen atom among a formula and R4 shows the alkyl group which may have the hydrogen atom, the halogen atom, and the substituent, a cyano group, or a nitro group.)

[0024]

[Embodiment of the Invention] With reference to a drawing, the gestalt of operation of the organic electroluminescence devices of this invention is explained below at a detail.

[0025] the typical sectional view in which drawing 1 -3 show the gestalt of operation of the organic electroluminescence devices of this invention -- it is -- 1 -- a substrate and 2 -- in an electron hole transportation layer and 5, a luminous layer and 6 express an electronic transportation layer, and, as for an anode plate and 3, 7 expresses [ a hole injection layer and 4 ] cathode respectively.

[0026] A substrate 1 serves as a base material of organic electroluminescence devices, and the plate of a quartz or glass, a metal plate, a metallic foil and plastic film, a sheet, etc. are used. The plate of transparent synthetic resin, such as a glass plate, and polyester, polymethacrylate, a polycarbonate, polysulfone, is especially desirable. To use a synthetic-resin substrate, it is necessary to care about gas barrier property. Since organic electroluminescence devices may deteriorate by the open air which passes a substrate when the gas barrier nature of a substrate is too low, it is not desirable. for this reason, one of the synthetic-resin substrates -- the method of preparing precise silicon oxide etc. in one side or both sides, and securing gas barrier property is also one of the desirable approaches.

[0027] An anode plate 2 is formed on a substrate 1. An anode plate 2 plays the role of the hole injection to a hole injection layer 3. This anode plate 2 is usually constituted by halogenation metals, such as metallic oxides, such as oxide of metals, such as aluminum, gold, silver, nickel, palladium, and platinum, an indium, and/or tin, and copper iodide, carbon black, etc. Formation of an anode plate 2 is usually performed by the sputtering method, a vacuum deposition method, etc. in many cases. Moreover, particles, such as metal particles, such as silver, and copper iodide, carbon black, a conductive metallic-oxide particle, etc. can be distributed in a suitable binder resin solution, and an anode plate 2 can also be formed by applying on a substrate 1. By different matter, a laminating is carried out and an anode plate 2 can also be formed. The thickness of an anode plate 2 changes with transparency to need. It is desirable to usually make the permeability of the light into 80% or more preferably 60% or more, when transparency is needed, and thickness is usually 20-500nm preferably 10-1000nm in this case. It is extent. When opaque and good, even when an anode plate 2 is the same as that of a substrate 1, it is good. Moreover, it is also possible to carry out the laminating of the different electrical conducting material on the above-mentioned anode plate 2.

[0028] In this invention, a hole injection layer 3 is formed on an anode plate 2 in the component structure of drawing 1 -3. As conditions required of the ingredient used for this hole injection layer 3, the hole-injection effectiveness from an anode plate 2 is high, and it is mentioned that it is the ingredient which can convey the poured-in electron hole efficiently. For that purpose, ionization potential is small, from the light of the light, transparency is high, hole mobility is large, it excels in stability further, and, moreover, it is required that it should be hard to generate the impurity used as a trap at the time of manufacture and use. It is especially the most important demand characteristics that ionization potential is low. It is a pan when the application for a mounted display is considered in addition to the above-mentioned general requirements. The thermal resistance of 100 degrees C or more is required.

[0029] The organic electroluminescence devices of this invention are characterized by a hole injection layer containing the aromatic amine content macromolecule which has the repeat unit expressed with said general formula (I), and an electronic receptiveness compound. In addition, although this aromatic amine content macromolecule may be a polymer which consists of only repeat units expressed with said general formula (I), it may be a copolymer which includes other repeat units for Tg and other property

improvements. Moreover, the desirable weight average molecular weight of this aromatic amine content macromolecule is 1,000-1,000,000.

[0030] In this invention, it is mixing and using the aromatic amine content macromolecule and electronic receptiveness compound which have this Tg 100 degrees C or more, and made it possible to improve the luminescence property of a component, and thermal resistance to coincidence. That is, by mixing an electronic receptiveness compound to an electron-donative aromatic amine content macromolecule, charge transfer happens, the electron hole which is a free carrier as a result generates, and the electric conductivity of a hole injection layer becomes high. For this reason, the stability at the time of a continuation drive also improves at the same time the electric junction to a luminous layer and an anode plate is improved and driver voltage falls by forming such a hole injection layer. Moreover, the thermal resistance of a component is also greatly improved by using as the parent of a hole injection layer the aromatic amine content macromolecule which has Tg 100 degrees C or more. And since this hole injection layer does not have absorption in a light field, the spectrum of component original changes, or it does not color, and it is suitable also for the component for a full color display.

[0031] In said general formula (I), Ar1 may be any of an aromatic hydrocarbon ring and an aromatic heterocycle. The divalent benzene ring in which Ar1 may have the substituent respectively preferably, Although it is a naphthalene ring, an anthracene ring, and a biphenyl and there is especially no limit as said substituent For example, alkenyl radicals of the carbon numbers 1-6, such as a halogen atom; methyl group and an ethyl group, such as an alkyl group; vinyl group; A methoxycarbonyl group, The alkoxy carbonyl group of the carbon numbers 1-6, such as an ethoxycarbonyl radical; A methoxy group, alkoxy group [ of the carbon numbers 1-6 such as an ethoxy radical, ]; -- dialkylamino radicals, such as aryloxy group; diethylamino radicals, such as a phenoxy group and a benzyloxy radical, and a diisopropylamino radical, -- desirable -- the alkyl group of carbon numbers 1-3 -- a methyl group is mentioned especially preferably.

[0032] Ar2 and Ar3 are a phenyl group, a naphthyl group, an anthryl radical, a pyridyl radical, a triazolyl radical, a pyrazyl radical, a quinoxalyl radical, a thienyl group, and a biphenyl radical respectively independently preferably, and these may have the substituent. although there is especially no limit as a substituent -- alkyl group [ of the carbon numbers 1-6, such as a halogen atom; methyl group and an ethyl group ]; -- dialkylamino radicals, such as aryloxy group; diethylamino radicals, such as an alkoxy group; phenoxy group of the carbon numbers 1-6, such as an alkoxy carbonyl group; methoxy group of the carbon numbers 1-6, such as alkenyl radical; methoxycarbonyl groups, such as a vinyl group, and an ethoxycarbonyl radical, and an ethoxy radical, and a benzyloxy radical, and a diisopropylamino radical, are mentioned.

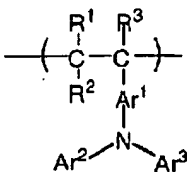
[0033] R1-R3 are the alkoxy group; phenyl group; tolyl groups of the carbon numbers 1-6, such as an alkyl group; methoxy group of the carbon numbers 1-6, such as a hydrogen atom; halogen atom; methyl group and an ethyl group, and an ethoxy radical, respectively independently preferably.

[0034] The aromatic amine content macromolecule concerning this invention which has the repeat unit expressed with said general formula (I) is compounded in the path currently indicated by JP,1-105954,A.

[0035] Although the desirable example of the repeat unit which is expressed with said general formula (I) and which the aromatic amine content macromolecule of this invention has is shown in Table 1 - 3, it does not limit to these.

[0036]

[Table 1]



番号	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Ar <sup>3</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
(1)				-H	-H	-H
(2)				-H	-H	-H
(3)				-H	-H	-H
(4)				-H	-H	-H
(5)				-H	-H	-H
(6)				-H	-H	-H
(7)				-CH <sub>3</sub>	-H	-H
(8)				-H	-H	-H
(9)				-H	-H	-H

\*メチル基が窒素原子に対してオルト位

[0037]  
[Table 2]

番号	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Ar <sup>3</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
(10)				-H	-H	-CH <sub>3</sub>
(11)				-H	-H	-H
(12)				-H	-H	-H
(13)				-H	-H	-H
(14)				-H	-H	-H
(15)				-CH <sub>3</sub>	-H	-H
(16)				-H	-H	-H
(17)				-H	-H	-H
(18)				-H	-H	-H
(19)				-H	-H	-H

[0038]

[Table 3]

番号	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Ar <sup>3</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
(20)				-H	-H	-H
(21)				-H	-H	-H
(22)				-H	-H	-H
(23)				-H	-H	-H
(24)				-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>
(25)				-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H
(26)					-H	-H
(27)				-H	-H	
(28)				-H	-H	-H
(29)				-H	-H	-H
(30)				-H	-H	-H



[0039] As an electronic receptiveness compound used combining an above-mentioned aromatic amine content macromolecule Be [ what is necessary / just although charge transfer is caused between these aromatic amine content macromolecules ], as a result of this invention person's inquiring wholeheartedly, ionization potential:IP (macromolecule) of an aromatic amine content macromolecule, The electron affinity of an electronic receptiveness compound (acceptor): When two physical-properties values of EA (acceptor) were expressed with the relational expression of IP(macromolecule)-EA (acceptor)  $\leq 0.7\text{eV}$ , they found out that it was effective in the purpose of this invention.

[0040] This is explained using the energy level diagram of drawing 4 . Generally, ionization potential and an electron affinity are determined on the basis of vacuum level. Ionization potential is defined by energy required to emit the electron in the HOMO (highest occupied molecular orbital) level of the matter to vacuum level, and an electron affinity is defined by the energy which the electron in vacuum level falls and stabilizes on the LUMO (minimum sky molecular orbital) level of the matter.

[0041] In this invention, the ionization potential of the HOMO level of the aromatic amine content giant molecule shown in drawing 4 and the difference of the electron affinity of the LUMO level of an electronic receptiveness compound It is desirable that it is  $0.7\text{eV}$  or less. Even if ionization potential amends the oxidation potential which direct measurement was carried out by photoelectron spectroscopy, or was measured electrochemically to a reference electrode, it is searched for. In the case of the latter approach, it is expressed with ionization potential = oxidation potential (vs.S C E)  $+4.3\text{ eV}$  when for example, a saturation calomel electrode (S C E) is used as a reference electrode ("Molecular Semiconductors", Springer-Verlag, 1985, 98 pages). An electron affinity deducts an optical band gap from above-mentioned ionization potential, and is searched for, or is similarly searched for by the above-mentioned formula from electrochemical reduction potential.

[0042] The relational expression of said ionization potential and electron affinity can also be expressed as reduction potential  $\leq 0.7\text{eV}$  of the oxidation potential-acceptor of a macromolecule using oxidation potential and reduction potential.

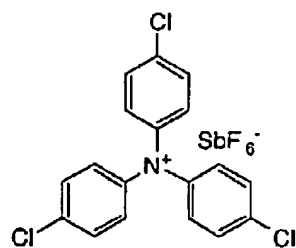
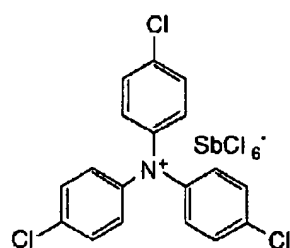
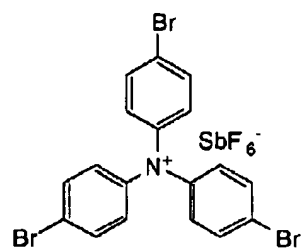
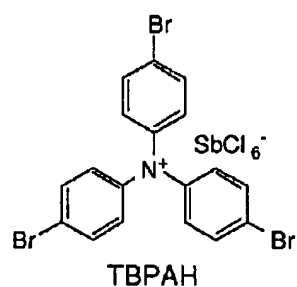
[0043] As for especially the content of the electronic receptiveness compound in a hole injection layer, in this invention, it is desirable that there is usually  $0.1 - 50\%$  of the weight in  $1 - 30\%$  of the weight of the range to the sum total of an aromatic amine content macromolecule and an electronic receptiveness compound.

[0044] Although especially limitation will not be carried out as an electronic receptiveness compound if the above-mentioned relation is filled They are the compound preferably expressed with said general formula (II), and the compound more preferably expressed with said general formula (III). Also in the compound expressed with said general formula (III), Substituent X especially Chlorine, it is halogen atoms, such as a fluorine and a bromine, and that whose R4 is the halo alkyl group; cyano group or nitro groups of carbon numbers 1-6, such as halogen atom; methyl groups, such as hydrogen atom; chlorine, a fluorine, and a bromine, and an ethyl group, is desirable. [, such as an alkyl group; TORIFURORO methyl group, ] In addition, any of the ortho position, the meta position, and the para position are sufficient as the permutation location of R4 to a main nitrogen atom.

[0045] The compound shown below is mentioned as an example of an electronic receptiveness compound expressed with said general formula (III).

[0046]

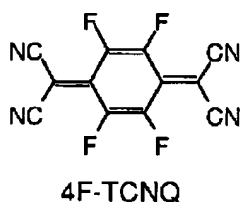
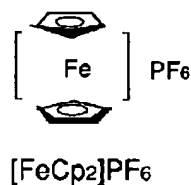
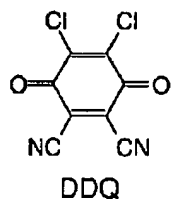
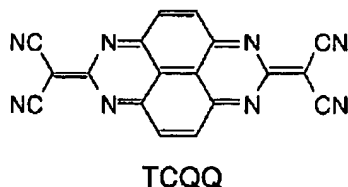
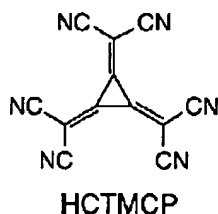
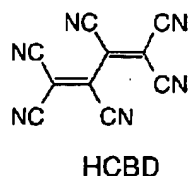
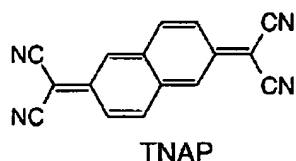
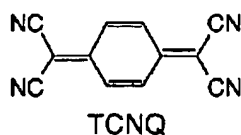
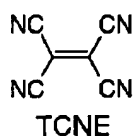
[Formula 7]



[0047] Moreover, compounds other than a general formula (II) and (III) the compound expressed show the desirable example of the suitable electronic receptiveness compound for this invention with an abbreviation name below.

[0048]

[Formula 8]



[0049] In this invention, the hole injection layer 3 containing an aromatic amine content macromolecule and an electronic receptiveness compound is usually formed on said anode plate 2 by the applying method. For example, additives which do not become a hole trap as occasion demands, such as binder resin and a spreading nature amelioration agent, are added, it dissolves, a spreading solution is prepared and it applies on an anode plate 2 by approaches, such as a spin coat method and a dip coating method, and it dries to the specified quantity of the aromatic amine content giant molecule concerning this invention, and an electronic receptiveness compound, and a hole injection layer 3 is formed in it.

[0050] thus, the thickness of the hole injection layer 3 formed -- usually -- 5 - 1000 nm -- it is 10 - 500 nm preferably.

[0051] A luminous layer 5 is formed on a hole injection layer 3. A luminous layer 5 is formed from the ingredient which recombines efficiently the electron poured in from cathode 7 in inter-electrode [ which was able to give electric field ], and the electron hole conveyed from the hole injection layer 3, and emits light efficiently by recombination.

[0052] As long as it is the ingredient which fulfills such conditions, a luminous layer ingredient may be an organic high molecular compound, or may be an organic low molecular weight compound.

[0053] As a luminous layer ingredient of a low-molecular system, metal complexes (JP,59-194393,A), such as an aluminum complex of 8-hydroxyquinoline, the metal complex (JP,6-322362,A) of a 10-

hydroxy benzo[h] quinoline, a bis-styryl benzene derivative (JP,1-245087,A, 2-222484 official report), a bis-styryl arylene derivative (JP,2-247278,A), the metal complex (JP,8-315983,A) of benzothiazole (2-hydroxyphenyl), a silole derivative, etc. are mentioned, for example. Laminating formation of these luminous layer ingredients is usually carried out on a hole injection layer 3 by the vacuum deposition method.

[0054] Being the purpose which changes the luminescent color, while raising the luminous efficiency of a component, for example, doping fluorochromes for laser, such as a coumarin, by using the aluminum complex of 8-hydroxyquinoline as a host ingredient (J.Appl.Phys., 65 volumes, 3610 pages, and 1989) is performed. As for the advantage of this approach, usable and \*\* are mentioned also for an usable and 4 filmy fluorochrome with luminous efficiency bad [ the fluorochrome from which luminescence wavelength starts adjustable and 3 concentration quenching by selection of improvement and two fluorochromes ] by the fluorochrome of one well head.

[0055] Also in the purpose which improves the drive life of a component, it is effective to dope a fluorochrome by using said luminous layer ingredient as a host ingredient. For example, a host ingredient is received in condensed multi-ring aromatic series rings (JP,5-198377,A), such as a naphthacene derivative (JP,4-335087,A) represented by rubrene, the Quinacridone derivative (publication-number 5-No. 70773 official report), and perylene, by using metal complexes, such as an aluminum complex of 8-hydroxyquinoline, as a host ingredient. By doping 0.1 to 10% of the weight, the luminescence property, especially drive stability of a component can be raised greatly. Here, as the dope approach, there are an approach by vapor codeposition and the approach of mixing the source of vacuum evaporation by predetermined concentration beforehand.

[0056] As a luminous layer ingredient of a giant-molecule system, polymeric materials, such as Pori (p-phenylenevinylene) mentioned previously, Pori [2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1, 4-phenylenevinylene], and Pori (3-alkyl thiophene), the system which mixed luminescent material and an electronic transition ingredient to giant molecules, such as a polyvinyl carbazole, are mentioned. the thickness of the luminous layer 5 by which applies these ingredients on a hole injection layer 3 by the approach of a spin coat, a DIP coat, etc. like a hole injection layer, and thin film formation is carried out and which is formed by doing in this way -- usually -- 10 - 200 nm -- it is 30 - 100 nm preferably.

[0057] In order to raise the luminescence property of a component, as shown in drawing 2 , making it a functional discrete type, such as forming the electron hole transportation layer 4 between a hole injection layer 3 and a luminous layer 5, or forming the electronic transportation layer 6 between a luminous layer 5 and cathode 7 further, as shown in drawing 3 , is performed.

[0058] In drawing 2 and the functional discrete-type component of drawing 3 , as an ingredient of the electron hole transportation layer 4, the hole-injection effectiveness from a hole injection layer 3 is high, and it is required to be the ingredient which can convey the poured-in electron hole efficiently. For that purpose, ionization potential is small, moreover, hole mobility is large, it excels in stability further, and it is required that it should be hard to generate the impurity used as a trap at the time of manufacture and use. It especially becomes important demand characteristics that hole mobility is large.

[0059] The aromatic series diamine compound which connected the 3rd class aromatic amine units, such as a 1 and 1-bis(4-G p-tolylamino phenyl) cyclohexane, as such an electron hole transportation ingredient, for example (JP,59-194393,A), The aromatic amine which two or more fused aromatic rings permuted by the nitrogen atom including two or more tertiary amine represented with 4 and 4' bis[ - ] [N-(1-naphthyl)-N-phenylamino] biphenyl (JP,5-234681,A), The aromatic series triamine which has starburst structure with the derivative of triphenyl benzene (U.S. Pat. No. 4,923,774), Aromatic series diamines, such as N, N'-diphenyl-N, the N'-bis(3-methylphenyl) biphenyl -4, and 4'-diamine (U.S. Pat. No. 4,764,625), As the whole molecule, a triphenylamine derivative unsymmetrical in three dimensions (JP,4-129271,A), The compound which the aromatic series diamino radical permuted by the pyrenyl radical (JP,4-175395,A), The aromatic series diamine which connected the 3rd class aromatic amine unit by ethylene (JP,4-264189,A), The aromatic series diamine which has styryl structure (JP,4-290851,A), What connected the aromatic series tertiary amine unit by the thiophene radical (JP,4-304466,A), Starburst mold aromatic series triamine (JP,4-308688,A), A benzyl phenyl compound (JP,4-364153,A),

the thing which connected tertiary amine by the fluorene radical (JP,5-25473,A), A triamine compound (JP,5-239455,A), a bis-dipyridyl amino biphenyl (JP,5-320634,A), N, N, and N-triphenylamine derivative (JP,6-1972,A), The aromatic series diamine which has phenoxazine structure (JP,7-138562,A), A diamino phenyl phenanthridine derivative (JP,7-252474,A), A silazane compound (U.S. Pat. No. 4,950,950 official report), a silanamine derivative (publication-number 6-No. 49079 official report), a phosphamine derivative (JP,6-25659,A), etc. are mentioned. These compounds may be used independently, and two or more sorts may be mixed and used if needed.

[0060] In addition to the above-mentioned compound, polymeric materials, such as a polyvinyl carbazole, polysilane, poly FOSUFAZEN (JP,5-310949,A), a polyamide (JP,5-310949,A), a polyvinyl triphenylamine (JP,7-53953,A), a macromolecule (JP,4-133065,A) that has a triphenylamine frame, and polymethacrylate containing aromatic amine, are mentioned as an ingredient of the electron hole transportation layer 4.

[0061] The electron hole transportation layer 4 is formed by carrying out the laminating of the above-mentioned electron hole transportation ingredient on said hole injection layer 3 with the applying method or a vacuum deposition method.

[0062] In the case of the applying method, additives which do not become a hole trap as occasion demands, such as binder resin and a spreading nature amelioration agent, are added, it dissolves, a spreading solution is prepared and it applies on a hole injection layer 3 by approaches, such as a spin coat method, and it dries to one sort of an electron hole transportation ingredient, or two sorts or more, and the electron hole transportation layer 4 is formed in them. Here, a polycarbonate, polyarylate, polyester, etc. are mentioned as binder resin. Since it will reduce hole mobility if binder resin has many additions, little direction is desirable and its 50 or less % of the weight is usually desirable.

[0063] The electron hole transportation layer 4 is formed on the substrate 1 with which the anode plate 2 and hole injection layer 3 which a crucible is heated and the electron hole transportation ingredient was evaporated, and faced each other with the crucible and were placed after paying electron hole transportation ingredients to the crucible installed in the vacuum housing and exhausting the inside of a vacuum housing to about 10 - 4Pa with a suitable vacuum pump were formed in the case of vacuum evaporation technique.

[0064] Thus, 10-300nm of thickness of the electron hole transportation layer 4 formed is usually 30-100nm preferably. Thus, in order to form the thin film uniformly, generally a vacuum deposition method is used well.

[0065] Moreover, it is required for the compound used for the electronic transportation layer 6 that the electron injection from cathode should be easy and electronic transport capacity should be still larger. The aluminum complex of the 8-hydroxyquinoline already mentioned as a luminous layer ingredient as such an electronic transportation ingredient, OKISA diazole derivative (Appl.Phys.Lett., 55 volumes, 1489 pages, and 1989) The system which distributed them to resin, such as a polymethyl methacrylate (PMMA), Phenanthroline derivative (JP,5-331459,A), 2-t-butyl -9, 10-N, and N'-dicyano anthraquinone diimine, n mold hydrogenation amorphous carbonization silicon, n mold zinc sulfide, n mold zinc selenide, etc. are mentioned. 5-200nm of thickness of the electronic transportation layer 6 is usually 10 - 100 nm preferably.

[0066] Cathode 7 plays the role which pours an electron into a luminous layer 5. Although the ingredient used as cathode 7 can use the ingredient used for said anode plate 2, in order to perform electron injection efficiently, the low metal of a work function is desirable and suitable metals or those alloys, such as tin, magnesium, an indium, calcium, aluminum, and silver, are used. As an example, low work function alloy electrodes, such as a magnesium-silver alloy, a magnesium-indium alloy, and an aluminium-lithium alloy, are mentioned. The thickness of cathode 7 is usually the same as that of an anode plate 2.

[0067] It is the purpose which protects the cathode which consists of a low work function metal, and it is effective that a work function carries out the laminating of the stable metal layer to atmospheric air further highly on this, when increasing the stability of a component. For this purpose, metals, such as aluminum, silver, copper, nickel, chromium, gold, and platinum, are used.

[0068] Furthermore, it is the effective approach inserting ultra-thin insulator layers (0.1-5nm), such as LiF, MgF<sub>2</sub>, and Li<sub>2</sub>O, in the interface of cathode 7, a luminous layer 5, or the electronic transportation layer 6 also raises the effectiveness of a component (Appl.Phys.Lett., 70 volumes, 152 pages, 1997; publication-number 10-No. 74586 official report;IEEE Trans.Electron.Devices, 44 volumes, 1245 pages, 1997).

[0069] Drawing 1 -3 are an example of the component structure adopted by this invention, and this invention is not limited to the thing of illustration at all. For example, it is also possible to carry out a laminating to the order of cathode 7, a luminous layer 5, a hole injection layer 3, and an anode plate 2 on the structure 1 contrary to drawing 1 , i.e., a substrate, and at least one side is able to prepare the organic electroluminescence devices of this invention between two substrates with high transparency, as mentioned already. Similarly, it is also possible to carry out the laminating of said each configuration layer to reverse structure also about what was shown in drawing 2 and drawing 3 .

[0070]

[Example] Next, although the example of an experiment, the example of comparative experiments, an example, and the example of a comparison explain this invention still more concretely, this invention is not limited to the publication of the following examples, unless the summary is exceeded.

[0071] After ultrasonic cleaning and pure water performed the example of experiment 1 glass substrate by rinsing and isopropyl alcohol and the acetone performed desiccation, and UV / ozone washing with ultrasonic cleaning and desiccation nitrogen, the spin coat of the aromatic amine content macromolecule (homopolymer; weight average molecular weight 20,200 which consists only of a repeat unit show in the number (1) of Table 1; "an aromatic amine content macromolecule (1)" is call below glass-transition-temperature 116 degree-C;) compounded by the approach as stated above carried out on the above-mentioned glass substrate on condition that the following.

[0072]

Solvent 1,2-dichloroethane coating liquid concentration 15 [mg/ml]

Spinner rotational frequency 3000 [rpm]

Spinner turnover time 20 [a second]

Desiccation conditions The uniform thin film of 30nm thickness was formed of the spin coat of the nitrogen-gas-atmosphere mind ordinary temperature desiccation above. When the ionization potential of this thin film sample was measured using the ultraviolet-rays electronic analysis apparatus (AC-1) by Riken Keiki Co., Ltd., the value of 5.40eV was shown.

[0073] TBPAH (tris(4-bromophenyl) aminium hexachloroantimonate) of an electronic receptiveness compound was mixed to the example of experiment 2 aromatic-amine content macromolecule (1), and the spin coat was carried out on the glass substrate like the example 1 of an experiment on the following conditions.

[0074]

Solvent 1,2-dichloroethane aromatic amine content macromolecule (1) 15 [mg]

TBPAH 3[mg]

Coating liquid concentration 8 [mg/ml]

Spinner rotational frequency 3000 [rpm]

Spinner turnover time 20 [a second]

Desiccation conditions The thin film which contains TBPAH with 23nm uniform thickness 17% of the weight with the spin coat of the nitrogen-gas-atmosphere mind ordinary temperature desiccation above was formed. The result of having measured the absorption spectrum for a visible region of this thin film sample is shown in drawing 5 . As shown in drawing 5 , the transparent film was obtained in the light field and it was checked that it is suitable for creation of the component for a full color display.

[0075] In addition, since it is reported about the above-mentioned electronic receptiveness compound TBPAH that reduction potential is 1.06V[vs.S C E], an electron affinity is set to 5.36eV. Therefore, the difference with the ionization potential of the above-mentioned aromatic amine content macromolecule (1) is 0.04eV.

[0076] The spin coat of the example of experiment 3 aromatic-amine content macromolecule (the

number of Table 1 (5); glass transition temperature of 138 degrees C) was carried out on the glass substrate like the example 1 of an experiment on the following conditions.

[0077]

Solvent 1,2-dichloroethane coating liquid concentration 5 [mg/ml]

Spinner rotational frequency 2500 [rpm]

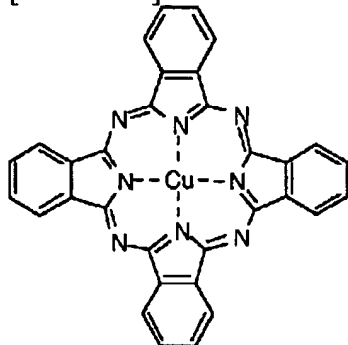
Spinner turnover time 30 [a second]

Desiccation conditions The uniform thin film of 30nm thickness was formed of the spin coat of the nitrogen-gas-atmosphere mind ordinary temperature desiccation above. When the ionization potential of this thin film sample was measured, the value of 5.17eV was shown.

[0078] The glass substrate washed like the example 1 of example of comparative experiments 1 experiment was installed in the vacuum evaporation system. It exhausted using the oil diffusion pump equipped with the liquid nitrogen trap after the oil sealed rotary pump performed rough exhaust air of the above-mentioned equipment until the degree of vacuum in equipment became below  $2 \times 10^{-6}$  Torr (about  $2.7 \times 10^{-4}$  to  $4 \times 10^{-4}$  Pa). It vapor-deposited by heating the copper phthalocyanine shown with the following structure expression put into the molybdenum boat arranged in the above-mentioned equipment. The degree of vacuum at the time of vacuum evaporation is  $2 \times 10^{-6}$  Torr (about  $2.7 \times 10^{-4}$  to  $4 \times 10^{-4}$  Pa), and is an evaporation rate. The film of 20nm of thickness was formed in a second in 0.2nm /.

[0079]

[Formula 9]



[0080] The transparency spectrum for a visible region of this thin film sample is shown in drawing 5. Since there was absorption in 550-700nm and the emission spectrum of component original changed as shown in drawing 5, as for this film, it was shown that there is a problem in application for the component for a full color display.

[0081] The organic electroluminescence devices which have the structure shown in example 1 drawing 2 were produced by the following approaches.

[0082] It is the indium stannic-acid ghost (ITO) transparence electric conduction film on a glass substrate. The usual photolithography technique and hydrochloric-acid etching are used for what was deposited 120nm (15ohms of sheet resistance [ Geomatec make; electron beam membrane formation article; ]). Patterning was carried out to the stripe of 2mm width of face, and the anode plate 2 was formed. The ITO substrate which carried out pattern formation was dried by the nitrogen blow after washing in order of ultrasonic cleaning by the acetone, rinsing by pure water, and ultrasonic cleaning by isopropyl alcohol, and, finally ultraviolet-rays ozone washing was performed.

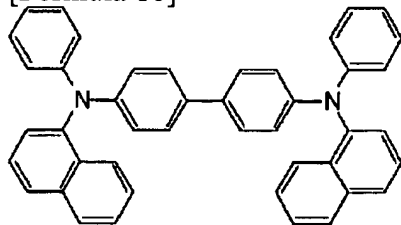
[0083] On this ITO glass substrate, the spin coat of the mixture of an aromatic amine content macromolecule (1) and TBPAH was carried out on the same conditions as the example 2 of an experiment, and the hole injection layer 3 which has the uniform thin film configuration of 23nm thickness was formed.

[0084] Next, the substrate 1 which carried out spreading membrane formation of the above-mentioned hole injection layer 3 was installed in the vacuum evaporation system. It exhausted using the oil diffusion pump equipped with the liquid nitrogen trap after the oil sealed rotary pump performed rough exhaust air of the above-mentioned equipment until the degree of vacuum in equipment became below

$2 \times 10^{-6}$  Torr (about  $2.7 \times 10$  to 4 Pa). The aromatic-amine compound shown with the following structure expression put into the ceramic crucible arranged in the above-mentioned equipment: It vapor-deposited by heating 4 and 4' bis[ - ] [N-(1-naphthyl)-N-phenylamino] biphenyl at 230 degrees C. The degree of vacuum at the time of vacuum evaporation is  $2.3 \times 10^{-6}$  Torr (about  $3.1 \times 10$  to 4 Pa), an evaporation rate is 0.3nm/second, the laminating of the film of 60nm of thickness was carried out on the hole injection layer 3, and the electron hole transportation layer 4 was completed.

[0085]

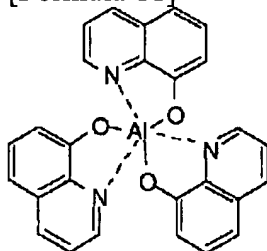
[Formula 10]



[0086] Then, 8-hydroxyquinoline complex:aluminum ( $C_9H_6NO$ )<sub>3</sub> of the aluminum shown with the following structure expression was vapor-deposited like the electron hole transportation layer 4 as an ingredient of a luminous layer 5. The crucible temperature of the 8-hydroxyquinoline complex of the aluminum at this time was controlled in 265-275 degrees C, the degree of vacuum at the time of vacuum evaporation was  $2.1 \times 10^{-6}$  Torr (about  $2.8 \times 10$  to 4 Pa), the evaporation rate was 0.3nm/second, and the thickness of the vapor-deposited luminous layer was 75nm.

[0087]

[Formula 11]



[0088] In addition, the substrate temperature when carrying out vacuum deposition of the above-mentioned electron hole transportation layer 4 and an above-mentioned luminous layer 5 was held to the room temperature.

[0089] The component which performed the vacuum evaporation to a luminous layer 5 is once taken out from the inside of said vacuum evaporation system in atmospheric air here. As the mask for cathode vacuum evaporation The stripe-like shadow mask of 2mm width of face It was made to stick to a component so that it may intersect perpendicularly with the ITO stripe of an anode plate 2, and it exhausted until it installed in another vacuum evaporation system and the degree of vacuum in equipment became below  $2 \times 10^{-6}$  Torr (about  $2.7 \times 10$  to 4 Pa) like the organic layer. Then, magnesium fluoride ( $MgF_2$ ) was first formed on the luminous layer 5 by 1.5nm thickness by evaporation rate [ of 0.1nm/second ], and degree of vacuum  $7.0 \times 10^{-6}$  Torr (about  $9.3 \times 10$  to 4 Pa), using a molybdenum boat as cathode 7. Next, aluminum was similarly heated by the molybdenum boat and the aluminum layer of 40nm of thickness was formed by evaporation rate [ of 0.5nm/second ], and degree of vacuum  $1 \times 10^{-5}$  Torr (about  $1.3 \times 10$  to 3 Pa). Furthermore, on it, in order to raise the conductivity of cathode, copper was similarly heated by the molybdenum boat, the copper layer of 40nm of thickness was formed by evaporation rate [ of 0.3nm/second ], and degree of vacuum  $1 \times 10^{-5}$  Torr (about  $1.3 \times 10$  to 3 Pa), and cathode 7 was completed. The substrate temperature at the time of vacuum evaporation of the above three-layer mold cathode 7 was held to the room temperature.

[0090] The organic electroluminescence devices which have the luminescence area part of 2mmxx2mm size as mentioned above were obtained. The luminescence property of this component is shown in Table



4. Setting to Table 4, luminescence brightness is a value in the current density of 250 mA/cm<sup>2</sup>, and luminous efficiency. The value in 100 cd/m<sup>2</sup>, and brightness/current are an electrical potential difference about the inclination of a brightness-current density property. The value in 100 cd/m<sup>2</sup> is shown respectively.

[0091] It is clearer than Table 4 that the component which emits light with high brightness and high luminous efficiency by the low battery was obtained.

[0092] Moreover, the brightness fall when driving the heat resistance test of this component with high current density called 250 mA/cm<sup>2</sup> estimates, and a result is shown in drawing 6 . As for drawing 6 , that this component is good also shows thermal resistance.

[0093] As example 2 hole injection layer, using the aromatic amine content macromolecule (3) shown in Table 1 instead of the aromatic amine content macromolecule (1), what doped TBPAH 17% of the weight as an electronic receptiveness compound was formed by 30nm of thickness, and also the component was produced like the example 1. The luminescence property of this component is shown in Table 4.

[0094] It is clearer than Table 4 that the component which emits light with high brightness and high luminous efficiency by the low battery was obtained.

[0095] Thickness of an example 3 electron-hole transportation layer was set to 20nm, and also the component was produced like the example 2. The luminescence property of this component is shown in Table 4. Moreover, the heat resistance test result of this component is shown in drawing 6 .

[0096] It is clearer than Table 4 that the component which emits light with high brightness and high luminous efficiency by the low battery was obtained. Moreover, as for drawing 6 , that this component is good also shows thermal resistance.

[0097] Example of comparison 1 hole injection layer was not formed, and also the component was produced like the example 1. The luminescence property of this component is shown in Table 4. Moreover, the result of a heat resistance test is shown in drawing 6 . From this result, compared with the component of an example 1, driver voltage was high and, as for the component of this example of a comparison, it was shown that it is inferior to thermal resistance.

[0098] The copper-phthalocyanine layer of 20nm of thickness was formed as example of comparison 2 hole injection layer, and also the component was produced like the example 1. The luminescence property of this component is shown in Table 4. Moreover, the result of a heat resistance test is shown in drawing 6 . From this result, compared with the component of an example 1, driver voltage was high and, as for the component of this example of a comparison, it was shown that it is inferior to thermal resistance.

[0099]

[Table 4]

	発光輝度 [cd/m <sup>2</sup> ] @250mA/cm <sup>2</sup>	発光効率 [lm/W] @100 cd/m <sup>2</sup>	輝度/電流 [cd/A]	電圧 [V] @100 cd/m <sup>2</sup>
実施例 1	5000	1.05	2.2	6.7
実施例 2	8000	1.52	3.0	6.2
実施例 3	9110	1.93	3.8	5.7
比較例 1	6500	0.93	2.7	9.1
比較例 2	7240	1.34	2.5	6.4

[0100]

[Effect of the Invention] According to the organic electroluminescence devices of this invention in

which the hole injection layer containing a specific aromatic amine content macromolecule and a specific electronic receptiveness compound was formed, a high luminous efficiency drive, by the low battery is possible, and, moreover, a component with good thermal resistance is offered as explained in full detail above. Moreover, since the hole injection layer concerning this invention does not have absorption in a light field, it is suitable also for the component for a full color display.

[0101] Therefore, the technical value is large as a display device for mount as which the organic electroluminescence devices by this invention can consider the application to the light source (for example, the light source of a copying machine, the back light light source of a liquid crystal display or instruments) which employed the description as a flat-panel display (for example, the object for OA computers and a flat TV), or a field illuminant efficiently, the plotting board, and a beacon light to be, and high thermal resistance is required especially.

---

[Translation done.]